

⑯ 日本国特許庁 (JP)

⑮ 特許出願公開

⑰ 公開特許公報 (A)

昭62-181305

⑯ Int.Cl.

C 08 F 8/42
8/14

識別記号

MHU
MGN

厅内整理番号

7167-4J
7167-4J

⑯ 公開 昭和62年(1987)8月8日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑯ 発明の名称 耐熱性樹脂の製造方法

⑰ 特願 昭61-23402

⑰ 出願 昭61(1986)2月5日

⑰ 発明者 桑原 実 滋賀県甲賀郡土山町北土山1050番地の11

⑰ 発明者 真鍋 勝 章 滋賀県甲賀郡水口町泉1259番地

⑰ 出願人 積水化学工業株式会社 大阪市北区西天満2丁目4番4号

明細書

1. 発明の名称

耐熱性樹脂の製造方法

2. 特許請求の範囲

1. (1) ポリビニルアセタール樹脂の有機溶剤溶液に、低級アルコキシ基を有する有機シラン化合物を加えて反応させることにより、側鎖にケイ素が導入された変性ポリビニルアセタール樹脂を合成する工程、および

(2) 该変性ポリビニルアセタール樹脂に低級アルコールを加える工程。

を包含する耐熱性樹脂の製造方法。

2. 前記有機シラン化合物が、3-イソシアネートプロピルトリエトキシシラン、3-アミノブロピルトリエトキシシランおよび3-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシランのうちの少なくとも一種である特許請求の範囲第1項に記載の耐熱性樹脂の製造方法。

3. 前記ポリビニルアセタール樹脂 100質量部に対し、前記有機シラン化合物が 0.1~20質量部

の範囲で加えられた特許請求の範囲第1項に記載の耐熱性樹脂の製造方法。

4. 前記低級アルコールが、メタノールおよびエタノールのうちの少なくとも一種である特許請求の範囲第1項に記載の耐熱性樹脂の製造方法。

5. 前記低級アルコールが 5質量%以上の割合で加えられた特許請求の範囲第1項に記載の耐熱性樹脂の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、耐熱性および接着強度、特に、高温における接着強度に優れた耐熱性樹脂の製造方法に関する。

(従来の技術)

ポリビニルアセタール、特に、ポリビニルブチラールは接着性が良くかつ物理的強度に優れていことから安全合せガラスの中間膜として多用されている。他方、ポリビニルアセタールは、多くの有機溶剤に可溶であり、また金属に対する密着性や接着性に優れているため、ウォッシュプライ

マーなどの金属用塗料や金属用接着剤にも広く使用されている。

金属用接着剤としてポリビニルアセタールを用いる場合、通常ポリビニルアセタールのみをアルコール類、ケトン類、芳香族炭化水素などの有機溶剤に溶解して使用に供される。しかし、この接着剤は、特に高温時における接着強度が低い。

このような欠点を解決するために、フェノール樹脂、エポキシ樹脂などの熱硬化性樹脂をポリビニルアセタールに加え、これを有機溶剤に溶解した接着剤が用いられている。これにより、高温時における接着強度は改善されるものの、必ずしも充分ではない。接着強度をさらに向上させることが要求されている。

(発明が解決しようとする問題点)

本発明は上記従来の問題点を解決するものであり、その目的とするところは、耐熱性および接着強度、特に高温時における接着強度に優れた耐熱性樹脂の製造方法を提供することにある。本発明の他の目的は、粘度の経時安定性に優れた耐熱性

樹脂の製造方法を提供することにある。

(問題点を解決するための手段)

本発明は、ポリビニルアセタール樹脂の側鎖にケイ素を導入することにより、樹脂の耐熱性および高温時における接着性が著しく向上しうる。しかも、得られたケイ素変性ポリビニルアセタール樹脂に低級アルコールを作用させることにより、樹脂粘度の経時安定性が改善されうる、との発明者の知見にもとづいて完成された。

本発明の耐熱性樹脂の製造方法は、(1)ポリビニルアセタール樹脂の有機溶剤溶液に、四塩基銅塩低級アルコキシ基を有する有機シラン化合物を加えて反応させることにより、側鎖にケイ素が導入された変性ポリビニルアセタール樹脂を合成する工程、および四核変性ポリビニルアセタール樹脂に低級アルコールを加える工程、を包含し、そのことにより上記目的が達成される。

本発明における有機シラン化合物としては、いわゆるシランカップリング剤と称される化合物が広く用いられ、例えば、Siに少なくとも1個の低

級アルコキシ基と、少なくとも1個の-R基とが結合した化合物がある。ただし上記-R基は、ポリビニルアセタール樹脂の官能基と反応し得る官能基（アミノ基、エポキシ基、イソシアネート基、メルカブト基など）を含む炭化水素基を表す。また、この有機シラン化合物には、塩素などのハロゲン原子が結合していてもよい。低級アルコキシ基には、例えば、メトキシ基、エトキシ基がある。これらの有機シラン化合物は、一般に、SiH₄で表されるシランから誘導して得られる。

上記有機シラン化合物の好ましい例としては、3-イソシアネートプロピルトリエトキシシランのようなイソシアネート基を有する化合物、3-アミノプロピルトリエトキシシランのようなアミノ基を有する化合物、3-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシランのようなエポキシ基を有する化合物などがある。

ポリビニルアセタール樹脂としては、アセタール環、残存水酸基および残存アセチル基を有する通常のポリビニルアセタール樹脂が多用される。

しかし、これに限定されず、あらかじめカルボキシル基やアミノ基などの特定の官能基が導入されたポリビニルアセタール樹脂も使用可能である。カルボキシル基が導入されたポリビニルアセタール樹脂を得るには、カルボキシル基を有するアルデヒドを用いてポリビニルアセタールをアセタール化する方法、ポリビニルアセタールの残存水酸基にジカルボン酸を反応させて半エステル化する方法などを採用し得る。また、ポリビニルアセタールの原料として用いられるポリビニルアルコールの平均重合度は、一般に100～3000、好ましくは300～3000とされる。

有機シラン化合物は、ポリビニルアセタール樹脂100重量部に対し、0.1～20重量部、好ましくは、0.2～6重量部の範囲で加えられる。0.1重量部を下まわると、得られた耐熱性樹脂が充分な耐熱性および接着強度を有しない。20重量部を上まわると、得られた耐熱性樹脂の特性が損なわれる。

上記ポリビニルアセタールに上記有機シラン化

合物を反応させるには、例えば、有機溶剤に溶解したポリビニルアセタール溶液にシラン化合物を添加し、必要に応じて、ジブチル鋸ジアセテート、ジブチル鋸ジラウレート、酢酸第一鋸、ナフテン酸鋸などのシラノール縮合触媒の存在下に、上記溶液を一定時間、常温～80℃程度、好ましくは50～60℃程度に保持する。

このようにして得られた変性ポリビニルアセタール樹脂は、有機シラン化合物のケイ素が樹脂の側鎖部分に位置するように導入されており、場合によってはケイ素を介して分子内もしくは分子間架橋が行われていると推定される。そのことにより、優れた耐熱性および接着強度が得られる。

この変性ポリビニルアセタール樹脂には、さらに低級アルコールが添加される。低級アルコールを添加することにより、樹脂の粘度の経時安定性が著しく改善される。従って、樹脂が、変性直後から短時間でゲル化して、接着性を喪失することはない。低級アルコールは、変性反応後直ちに投入される。

溶液を冷却しながら、40～50℃で触媒として塩酸(35%)を23g投入し、15～20℃でブチルアルデヒドを48g投入し、さらに10～15℃でブチルアルデヒドを126gを追加投入して白色粉末を得た。この白色粉末に塩酸を200g追加投入した後、液温を30～35℃に昇温し3～5時間熟成した。得られた樹脂を精製するため、常法に従って水洗・中和をし、触媒および残存アルデヒドを除去した後、乾燥し約350gの白色粉末状のポリビニルアセタール樹脂Aを得た。

得られた樹脂のブチラール化度は、65モル%であった。

2. ポリビニルアセタール樹脂の変性

得られた樹脂A60gをメチルエチルケトンとトルエンとの混合溶剤(混合比1:1)315gに溶解した。溶液の温度を50～60℃に保持し、シラノール縮合触媒としてジブチル鋸ジアセテート0.05gを添加した後、3-イソシアネートプロピルトリエトキシシラン0.65gを加え1時間反応させた。その後、メタノールを124g加え、変性ポリビニ

ルアルコールには、例えば、メタノール、エタノールがある。低級アルコールは、5重量%以上、好ましくは、10～30重量%の範囲で添加される。5重量%を下まわると、樹脂の粘度の経時安定性が充分に改善されない。低級アルコールの添加量は多いほど効果があるものの、多量の添加によれば、樹脂の流动性が増し、そのために接着剤としての使用が困難となる。

低級アルコールの添加効果は、ポリビニルアセタール樹脂の側鎖に導入された有機シラン化合物中のアルコキシ基と低級アルコールとのエステル交換によると推定される。

(実施例)

以下に本発明を実施例について述べる。

実施例1

1. ポリビニルアセタール樹脂の合成

5Lセバラブルプラスコに純水3200gおよびポリビニルアルコール(度合度1700、ケン化度99モル%)を320g入れ、90℃で2時間加温して溶解後、次のようにしてアセタール化反応を行なった。

ルアセタール樹脂Bの溶液を得た。

得られた溶液の粘度は、20℃で30ボイズであった。

3. 接着剤の調製

変性樹脂Bを用い、次の要領で、接着剤を調製した。

変性樹脂Bの溶液にレゾール型フェノール樹脂(郡栄化学社製PL-2205 固形分65%)18gおよびエポキシ樹脂(シェル化学社製エピコート828)0.6gを添加、混合して接着剤Cを得た。

4. 耐熱性および接着強度の評価

変性樹脂Bの軟化温度、ゲル分率、および接着剤Cの半田耐熱性を下記の方法で測定した。

(1)軟化温度

樹脂の耐熱性の評価法として軟化温度を測定することが広く行われている。本発明においても高化式フローテスター(島津製作所社製CFT-500型)を用いて軟化温度を測定した。

変性樹脂B溶液からキャスティング法にてフィルムを作成したのち、粉碎品1.5gをサンプルと

した。

サンプルをノズル径1mm、ノズルの長さ10mmの金型に入れ 100kg/cm²の荷重をかけ、140℃で3分間予偏加熱後、1分間に6℃の割合で昇温し、樹脂の流量が1秒間に10⁻³ccとなる温度を軟化温度とした。その結果、樹脂Bの軟化温度は330℃であった。

④ゲル分率

上記①で得たフィルム粉碎品をサンプルとした。溶媒としてアセトンを用いソックスレー抽出器を用いてゲル分率を測定した。その結果、ゲル分率は65%であった。

⑤半田耐熱性

接着剤を35μm厚の銅箔に、乾燥厚が約30μmになるように塗布して140～150℃で2～5分間乾燥した。この銅箔をフェノール合浸紙に貼り合せ150～160℃で30分間、100kg/cm²の条件で加圧成型し銅箔積層板を得た。

得られた銅箔積層板をJIS C-6481の方法に従って半田耐熱性を測定した。その結果、半田耐

熱性は23秒であった。

5. 溶液粘度の経時安定性測定

2. により得られた変性ポリビニルアセタール樹脂Bの溶液を200mlのサンプルびんに入れ、密栓をし、40℃のギアオーブン内に1ヶ月間放置した。放置後の溶液の粘度をB型回転粘度計により測定したところ、20℃で31ボイズでありゲル化もなかった。

実施例2

メチルエチルケトンとトルエンとの混合溶剤を390gとし、メタノールを50gとしたこと以外は、実施例1と同様にして、変性ポリビニルアセタール樹脂の溶液を得た。得られた溶液の粘度は、20℃で33ボイズであった。この溶液について、実施例1と同様の方法により、粘度の経時安定性を測定したところ、40℃で1ヶ月間放置後の粘度は38ボイズであった。

実施例3

メタノールに代えてエタノールを用いたこと以外は、実施例1と同様にして、変性ポリビニルア

セタール樹脂の溶液を得た。得られた溶液の粘度は、20℃で38ボイズであった。この溶液について、実施例1と同様の方法により、粘度の経時安定性を測定したところ、30℃で1ヶ月間放置後の粘度は100ボイズであった。

比較例1

実施例1と同様にしてポリビニルアセタール樹脂Aを得た。この樹脂Aについて、実施例1と同様の方法により接着剤C'を調整した。樹脂Aの軟化温度、ゲル分率、および接着剤C'の半田耐熱性を、実施例1と同様の方法により測定したところ、軟化温度は194℃、ゲル分率は0.1%、そして半田耐熱性は8秒であった。

比較例2

メチルエチルケトンとトルエンとの混合溶剤を440gとし、メタノールを加えなかったこと以外は、実施例1と同様にして、変性ポリビニルアセタール樹脂の溶液を得た。得られた溶液の粘度は、20℃で50ボイズであった。この溶液について、実施例1と同様の方法により、粘度の経時安定性の測

定を試みたところ、40℃で1ヶ月間放置後は完全にゲル化状態であり、粘度の測定は不可能であった。

実施例および比較例から明らかなように、本発明により得られた耐熱性樹脂は、耐熱性および接着強度、特に高温における接着強度に優れている。しかも、溶液粘度の経時安定性が良好である。有機シラン化合物を加えなかった樹脂は、耐熱性に欠け、高温における接着強度も低い。メタノールを加えなかった樹脂は、溶液粘度の経時安定性に欠ける。

(発明の効果)

本発明によれば、このように、耐熱性および接着強度、特に高温における接着強度に優れた耐熱性樹脂が得られる。しかも、この樹脂は、粘度の経時安定性も良好である。従って、例えば、金属用接着剤、特に印刷回路用接着剤、ブレーキシュー用接着剤や金属用塗料などの耐熱性が要求される用途に用いられて優れた性能を発揮しうる。